第30卷 第7期
2016年7月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 30 No. 7
July 2016

膨胀石墨基复合相变材料的结构与性能研究

李云涛 晏 华 汪宏涛 余荣升

(后勤工程学院化学与材料工程系 重庆 401311)

摘 要 以膨胀石墨(EG)为载体, 石蜡为相变材料, 利用EG对石蜡良好的吸附性, 制备了膨胀石墨基复合相变材料。采用扫描电镜、差示扫描量热仪、RC-4温度记录仪、傅里叶红外光谱仪、X射线衍射分析仪对复合相变材料的结构与性能进行了测试和表征。实验结果表明, 复合相变材料是EG和石蜡的物理结合, 随着EG含量的增加, 复合相变材料的相变潜热和相变温度降低, 但分散性提高, 稳定性增强, 导热性能增加; 同时, 蓄热时间缩短, 效率增加, 且蓄热过程中温度对复合相变材料相变时间影响明显; 综合分析, 要保证复合相变材料结构稳定和性能优良, EG的质量分数应控制在10%左右。

关键词 复合材料, 石蜡, 膨胀石墨, 复合相变材料, 结构, 性能

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2016)07-0545-08

Characterization of Microstructure and Property for Phase Change Materials of Expanded Graphite Matrix Composite

LI Yuntao YAN Hua* WANG Hongtao YU Rongsheng

(Department of Chemistry and Material Engineering, Logistic Engineering University, Chongqing 401311, China)

Manuscript received October 18, 2015; in revised form December 8, 2015.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: 13628381488, E-mail: 1026774457@qq.com

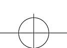
ABSTRACT Composite phase change materials were synthesized with expanded graphite (EG) as carrier and paraffin as phase change component. The microstructure and properties of the composite phase change materials were characterized by means of scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, RC-4 temperature recorder, Fourier infrared spectrometer and X- ray diffraction analyzer.Results confirm that the composite phase change material is a combination of EG and paraffin.With the increase of EG content, the latent heat and phase change temperature of composite phase change materials decreased, however their dispersibility, stability and thermal conductivity increased, whilst they showed enhanced efficiency with shorten heat storage time; The temperature of the heat storage process has obvious effect on the transformation time of the composite phase change materials; Therefore, in order to ensure the composite phase change materials with appropriate microstructure and good performance, the fraction of EG should be controlled around 10%.

KEY WORDS composite, paraffin, expanded graphite, composite phase change material, microstructure, properties

相变材料(phase change material, PCM)是国内外在能源利用和材料学科方面开发研究十分活跃的领域, 对于能源的开发和环境保护具有重要意义, 为动力电池堆热管理、建筑结构热控制、太阳能利用、电子器件的散热等领域[1-4]的应用提供了依据。在常用的相变材料中, 石蜡具有相变潜热较高, 无过冷及析出现象, 性能稳定, 无毒、无刺激性、无腐蚀性, 价格便宜等优点[5-7], 但是石蜡的导热系数低, 同时存在固-液相变过程易发生泄露、换热性能差的缺点。膨胀石墨(EG)是一种疏松多孔的蠕虫状物质, 具有大量的网络状微孔结构, 它的大比表面积、高的表面活性和石墨微晶组成, 使得其具有良好的吸附、包覆和导热性能。利用EG封装石蜡, 其良好的导热性可以改善石蜡的热性能和稳定性等, 因而EG成为良好的封装材料[8-14]。

近年来, 用EG提高相变材料的导热性能成为学者研究的热点。张秀荣等[6]将石蜡吸附在具有多孔结构的EG内, 利用EG的高热导率提高石蜡的导热能力。田云峰等[7]研究了EG粒径对相变材料储

2015年10月18日收到初稿; 2015年12月8日收到修改稿。
本文联系人: 晏 华, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.586



热性能的影响。但是, 目前人们大多利用EG的多孔性和吸附性来制备复合相变材料, 提高其热性能, 关于EG含量对复合相变材料结构与性能的影响规律等方面研究不够深入全面。本工作通过调节EG的含量, 制备了不同类型的复合相变材料, 系统研究了EG含量对复合相变材料结构与性能的影响, 确定了复合相变材料中EG的最佳掺量, 改善了相变材料的应用效果, 拓展了其应用范围。

1 实验方法

1.1 实验材料

石蜡相变点在35~55℃, 相变潜热为100~200 kJ/kg, 上海华灵康复机械厂生产; 可膨胀石墨膨胀率为210 mL/g, 青岛金日来石墨有限公司生产。

1.2 复合相变材料的制备

EG的预处理: 先将经酸化处理后的可膨胀石墨放入不锈钢容器中, 然后将容器置于800℃电阻炉中热膨胀20 s, 得到膨胀体积为210 mL/g的EG。

将切片石蜡在特定容器中加热融化, 在恒定搅拌速率下加入EG, 控制EG的质量分数为石蜡的0%、5%、10%、15%、20%, 搅拌吸附1 h, 制备出不同类型的复合相变材料, 编号分别为C1、C2、C3、C4、C5。

1.3 测试方法

用S-3700N型扫描电子显微镜对EG和复合相变材料的微观结构进行观察。

用NETZSCHSTA409PC差示扫描量热仪, 测定复合相变材料的相变温度和相变潜热, 以氮气作保护气, 以3℃/min的升温速率从30℃加热到80℃, 测试样品质量为8 mg左右。

用衰减全反射红外光谱仪(美国Nicolet6700及ATR附件)进行化学结构表征, 样品为复合相变材料与溴化钾混合研磨后压片, 反射晶体为ZnSe, 入射角45°, 扫描次数32次, 分辨率4 cm^{-1}。

用6100型X射线衍射分析仪对复合相变材料进行物相分析, 工作电压35 kV, 工作电流60 mA, 步宽0.02°。

用DRE-2C导热系数测试仪对复合相变材料进行导热系数测定, 测定范围是0.01−100 W/(m·K), 试件为60℃条件下在直径48 mm、高度20 mm的模具中将复合相变材料压制成圆柱体。

复合相变材料的蓄热性能采用RC-4温度记录仪测定: 将等体积的C1、C2、C3、C4、C5共5种样品加热软化后分别装入内径31 mm的铜质试管中, 将温度传感器探头插入到试管内样品中心处, 样品冷却后将室温下的5支装有试样的铜质试管置于不同温度的恒温水浴槽中, 样品中心温度的变化用温度记录仪进行动态检测, 数据采集间隔为10 s。

复合相变材料稳定性测试: 称取等质量的复合相变材料压制成圆柱型, 将其置于滤纸上, 将其放入电热鼓风烘箱中, 于100℃加热, 之后冷却到室温。根据此步骤反复加热冷却20次, 探究复合相变材料中石蜡的浸出情况和相变潜热的变化。

2 结果与讨论

2.1 EG、石蜡、复合相变材料的结构分析

从EG的SEM图1(a、b)中可以看出, EG呈蠕虫结构, 一个石墨蠕虫由多个微胞连接而成, 在内部具有大量独特的网络状微孔结构, 具有良好的吸附、包覆性能; 图1(c、d、e、f)分别为C2、C3、C4、C5组复合相变材料的SEM图, 比较分析可知, EG依然保持了原来的疏松多孔的蠕虫状形态, 当EG含量为5%时, EG表面裸露的石蜡较多, 在温度较高的情况下石蜡容易析出; 随着EG含量的增加, EG表面的石蜡逐渐减少, EG含量达到10%时, EG吸附量基本为饱和状态, 内部充满了石蜡, 在其表面没有出现块状或条状石蜡团, EG能将石蜡牢牢吸附, 保持了结构的完整性和稳定性[15]。

图2为纯石蜡和EG质量分数为10%的复合相变材料的光学图片, 图2a为切片石蜡、图2b为粉碎后的石蜡、图2c为复合相变材料, 相比纯石蜡, 复合相变材料的颜色加深, 外观均匀稳定, 颗粒粒径减小, 分散性提高, 在保持结构稳定的前提下, 实现了切片石蜡的颗粒级分散, 达到了石蜡在很多领域的使用要求, 拓展了石蜡的应用范围。

2.2 复合相变材料的相变潜热和相变温度分析

从图3a可以看出, 复合相变材料存在高、低温两个吸热峰, 且随着EG含量的增加, 复合相变材料的相变潜热逐渐减小, 最高吸热峰逐渐降低, 对应的最高吸热峰温度逐渐降低。由图3b可知, 当复合相变材料中EG含量由0%增加至20%时, 复合相变材料的相变潜热由167.8 J/g降低至138.5 J/g, 同时其相变温度由54.9℃降低至53.1℃[16]。这一方面是由于EG的添加减少了相变材料的含量, 而EG在较低温度下不发生相变, 复合相变材料的相变潜热全部由石蜡提供; 另一方面是石蜡属于非晶材料, 在熔点附近逐渐软化并转化成液态, 在复合相变材料中, 由于添加了高导热能力的EG, 增强了复合材料的导热性, 使石蜡的吸热能力提高, 相变发生时间缩短, 相变温度点提前, 相变温度降低。同时, 石蜡与EG之

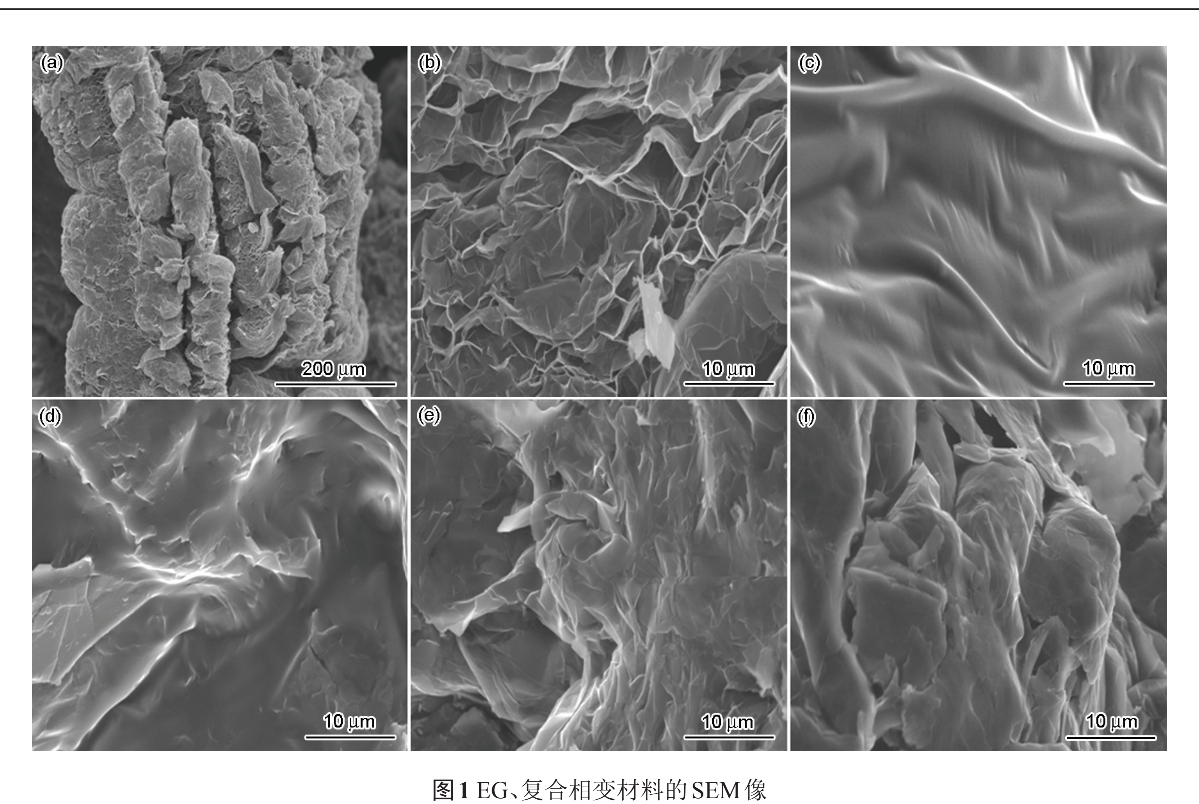


图1 EG、复合相变材料的SEM像

Fig.1 SEM images of EG (a) and EG (b) and composite phase change materials of 5% EG (c) and 10% EG (d) and 15% EG (e) and 20% EG (f)

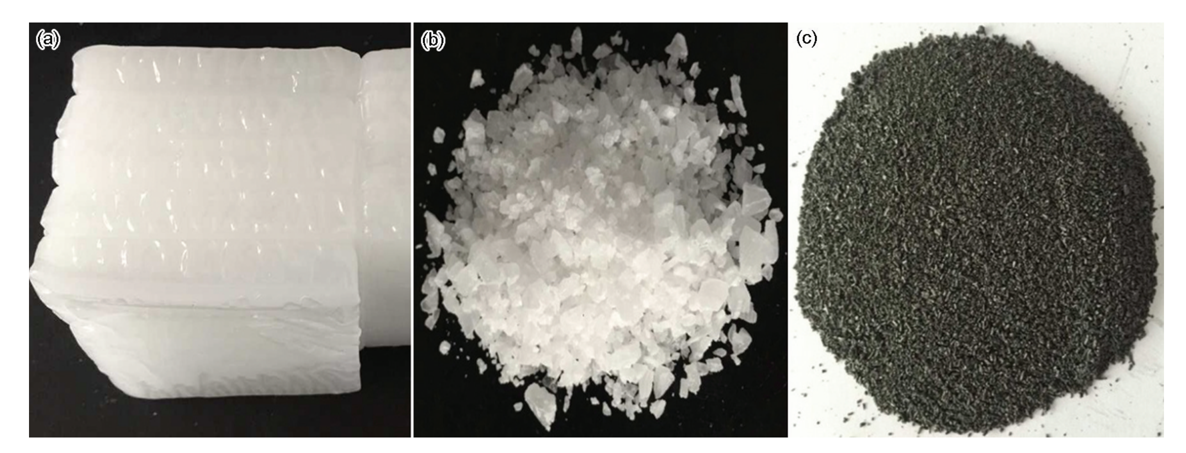


图2 石蜡及复合相变材料的宏观形态

Fig.2 The photographs of scale paraffin (a) and particle paraffin (b) and composite phase change materials of 10% EG (c)

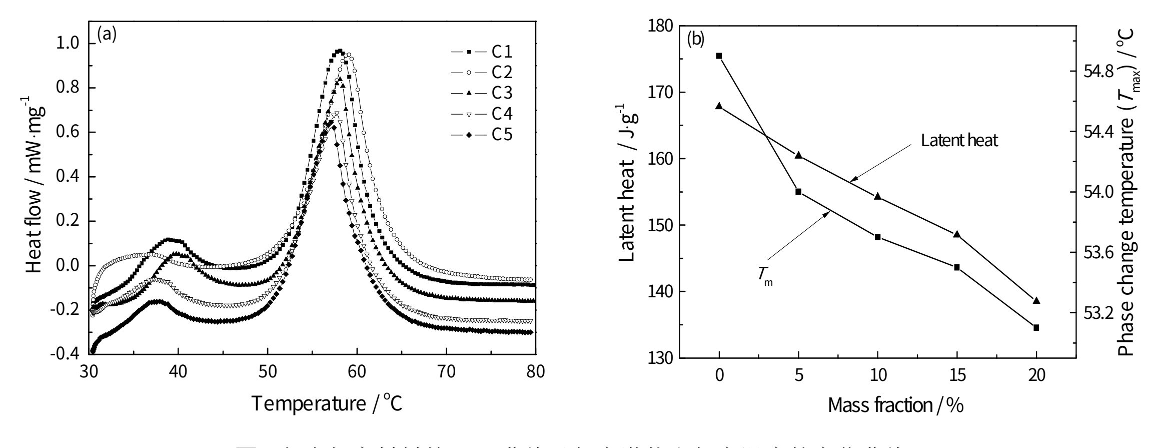
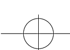


图3 复合相变材料的DSC曲线及相变潜热和相变温度的变化曲线

Fig.3 DSC curves of composite phase change materials (a) and latent heat and phase change temperature (b)



间的相互作用力也会对复合相变材料的相变潜热产生一定的影响。

2.3 微观机理分析

2.3.1 红外光谱分析　图4为复合相变材料的红外光谱，通过对光谱图的分析可知，2917 cm^{-1}吸收峰为CH_2基团的C-H反对称伸缩振动吸收谱带；2849 cm^{-1}处为亚甲基的C-H键的伸缩振动吸收峰；1461 cm^{-1}为CH_3和CH_2基团的C-H面内弯曲振动吸收谱带；720 cm^{-1}处为亚甲基的面内摇摆振动吸收峰。比较可知，各组复合相变材料红外图谱出峰位置和峰形几乎无变化，只是发生峰高的变化，表明复合相变材料中没有新官能团的产生，仅是官能团的含量发生变化，说明石蜡和EG间仅为物理插层或嵌合关系，两者之间主要是分子间作用力，没有发生化学反应导致新的物质生成，保持了各自的优良性能。

2.3.2 X射线衍射分析　对EG、石蜡、复合相变材料进行XRD分析，结果如图5所示。可以看出，

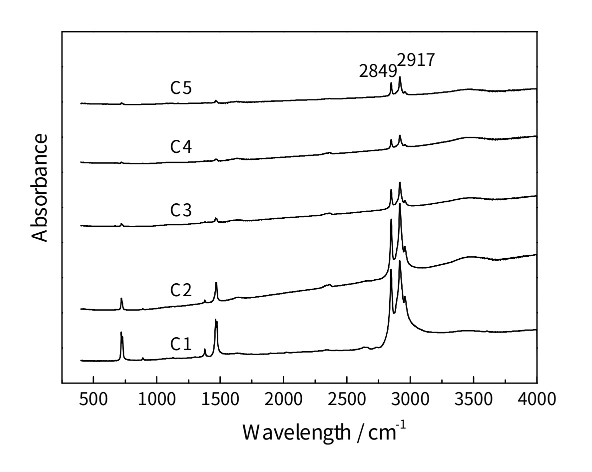


图4 复合相变材料的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of composite phase change materials

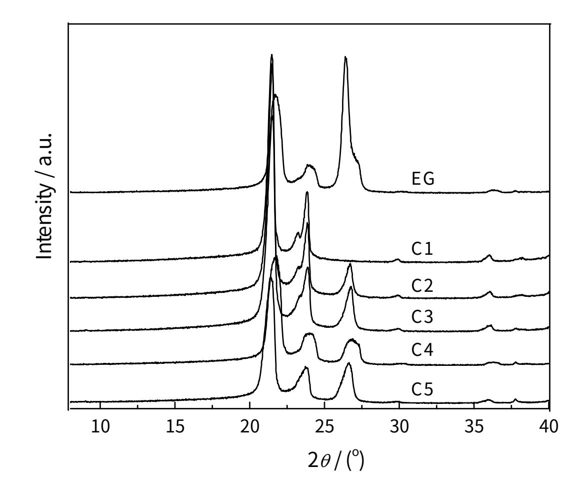


图5 EG、石蜡、复合相变材料的XRD图谱

Fig.5 XRD spectra of EG, paraffin and composite phase change materials

石蜡和EG的强峰都分别出现在复合相变材料对应的2θ位置且复合相变材料没有出现其它强峰，表明EG的引入并没有影响石蜡的晶体结构。石蜡与EG之间主要是物理作用，没有发生化学反应生成新的物质，制备的复合相变材料仍能保持石蜡的相变储热性能和化学性质[7-9]。另外，还可以看出，随着EG含量的增加，复合相变材料中石蜡的衍射峰逐渐变弱，这是因为石蜡被EG牢牢吸附，表面裸露的石蜡减少，使石蜡的衍射峰减弱，这与红外图谱的分析结果一致。

2.4 复合相变材料的蓄热性能分析

2.4.1 EG含量对复合相变材料导热系数的影响　图6a为复合相变材料的导热系数与膨胀石墨含量的关系曲线，从图中可以看出，石蜡的导热系数为0.3848 W·(m·K)$^{-1}$，导热系数较低，限制了相变材料在相变过程中热量的传递，膨胀石墨的加入使复合相变材料的导热系数有较大幅度的增加，且随着复合相变材料中膨胀石墨掺量的增加，相应的复合相变材料的导热系数呈线性增加的趋势。这主要是因为相变材料石蜡属于绝缘体，导热系数小，高导热性膨胀石墨的加入能够形成空间传热网络结构，使复合相变材料的导热系数显著增加，传热能力增强，其

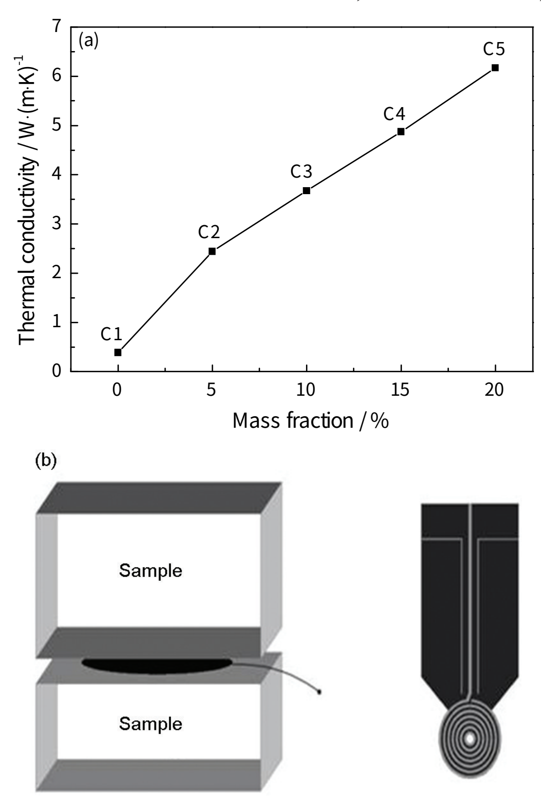


图6 复合相变材料的导热系数曲线及导热系数测试示意图

Fig.6 The thermal conductivity curves of composite phase change materials (a) and sketch map of thermal conductivity test (b)

中膨胀石墨质量含量为20%的复合相变材料导热系数为6.1716 W•(m•K)$^{-1}$, 相比于石蜡提高了17.7倍, 大幅度提高了石蜡的导热性能。

2.4.2 EG含量对复合相变材料蓄热性能的影响 图7为不同EG含量的复合相变材料在不同温度下蓄热能力曲线, 比较分析可知, 其总体变化趋势分为4个阶段: 第一阶段, 在恒温水浴条件下, 容器内样品温度均以一定的速率逐渐上升, 为复合相变材料显热蓄热阶段; 第二阶段, 容器内样品温度继续上升, 但是样品曲线上升比较平缓, 温度变化相对缓慢, 即满足 $\lim\limits_{t=t_o}^{t} \partial T/\partial t_{\text{sample}} \neq 0$, 且 $\lim\limits_{t=t_o}^{t} \partial T/\partial t_{\text{reference}} \neq 0$ (t_0为石蜡相变开始时间), 这是材料发生相变吸热的阶段, 为复合相变材料显热潜热同时蓄热阶段; 第三阶段, 样品温度以较快的速度上升, 复合相变材料中石蜡相变可归于结束, 转为复合相变材料中熔融石蜡显热蓄热阶段; 第四阶段, 样品温度与环境温度达到平衡, 即 $\lim\limits_{t=t_1}^{t} \partial T/\partial t_{\text{sample}} = 0$, 且 $\lim\limits_{t=t_1}^{t} \partial T/\partial t_{\text{reference}} = 0$ (t_1为石蜡相变结束时间), 为系统平衡阶段。

表1为不同复合相变材料在不同温度下达到45℃的所需时间, 结合表1及图6分析可知, 复合相变材料的蓄热时间随着EG含量的增加逐渐减少, 蓄热效率增加, 主要原因一方面是石蜡在蓄热过程中自然对流是主要的换热方式, EG的添加削弱了对流换热, 提高了导热传递; 另一方面, EG使复合相变材料的导热系数增大, 传热速度加快, 蓄热时间缩短。综上分析, EG的加入使复合相变材料蓄热过程

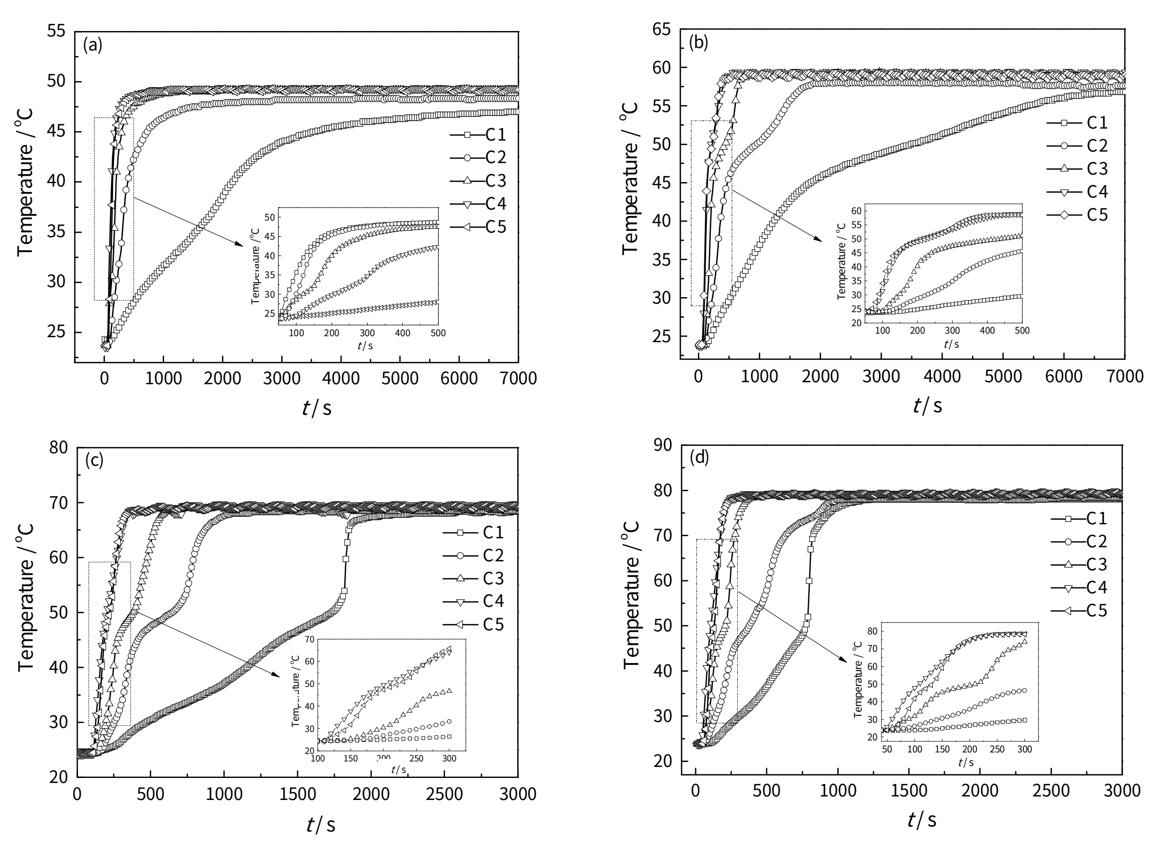


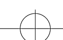
图7 复合相变材料蓄热能力曲线图

Fig.7 Curves of composite phase change materials on heat storage capacity at 50℃ (a) and 60℃ (b) and 70℃ (c) and 80℃ (d)

表1 不同复合相变材料在不同温度下达到45℃的时间

Table 1 The time reaching to 45℃ for different composite phase change materials at different temperatures (s)

No.	C1	C2	C3	C4	C5
50℃	3530	730	300	200	180
60℃	1860	480	260	150	140
70℃	1390	420	280	170	160
80℃	690	280	150	110	100



传热效率提高, 所需的时间减少, 与导热系数的分析结果一致。

2.4.3 温度对相变蓄热过程的影响　图8是不同温度、不同EG质量分数的复合相变材料完全相变成液态时所需时间柱状图。对比图6与图7可知, 当温度较低时(温度为50℃), 复合相变材料中EG含量较低时(质量分数为5%), 继续增加EG含量对复合相变材料蓄热所需的时间影响不大; 但是温度较高时(温度为80℃)增加EG质量分数对复合相变材料蓄热所需时间影响明显。为了进一步揭示温度对复合相变材料蓄热过程的影响, 根据相变材料无流动焓方程[10]:

$$\rho\frac{\partial h}{\partial t}=\nabla\cdot(k\nabla T) \tag{1}$$

式中, ρ为密度, h为比焓, t为时间, k为导热系数, T为温度。而比焓h与温度T的相互关系为:

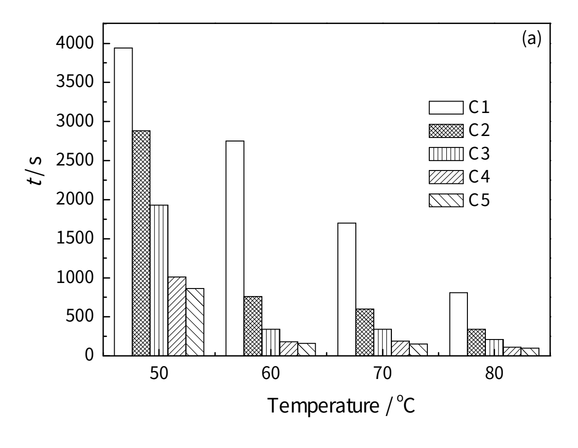
$$h=\begin{cases}c_{Ps}(T-T_s),T\leqslant T_s;\\ h_s+\dfrac{\nabla h_m(T-T_1)}{T_1-T_s},T_s<T<T_1;\\ h_1+c_{P1}(T-T_1),T\geqslant T_1\end{cases} \tag{2}$$

其中C_{Ps}和C_{Pl}分别表示相变材料固、液态时的比热容; h_s和h_l分别表示相变材料固、液态时的饱和比焓; Δh_m表示相变材料的相变潜热; T_s和T_l分别表示相变温度区的起始温度和终止温度[10]。由式(1)可知, 起始温度不变, 当温度较低时, 温差△T较小, 导热系数对单位时间内比焓的影响较大, 从而对温度的影响较大, 而复合相变材料的导热系数主要由EG含量决定[6], 所以当温度较低时, EG的含量对蓄热时间影响很大; 但是温度较高时, 温差△T较大, 导热系数对单位时间内比焓的影响较小, 所以温度较高时, EG的质量分数对复合相变材料蓄热时间影响程度降低。由图8b可知, 当EG质量分数逐渐增加时, 温度对复合相变材料完全相变成液体时间的影响也逐渐减弱。综合上述分析可知, 在选取膨胀石墨基复合相变材料进行蓄热时, 低温条件下选择EG质量分数为5%-10%的复合相变材料进行蓄热比较合适, 高温的情形可以选择EG质量分数为10%-15%的复合相变材料进行蓄热。

2.5 复合相变材料热稳定性分析

2.5.1 冷热循环对复合相变材料吸附性能的影响　图9a为复合相变材料中石蜡浸出示意图, 箭头代表高温条件下石蜡的融化析出, R_1为圆柱样品半径, R_2为石蜡析出半径, 复合相变材料中石蜡的浸出程度本文定义用浸出系数(k)表示, 表达式为$K=\dfrac{R_2}{R_1}$。从图9b可以看出, 随着EG含量的增加, 浸出系数逐渐减小, 分析可知, C1、C2组复合相变材料中石蜡析出严重, C3组有少量析出, C4、C5组基本没有石蜡析出, 说明复合相变材料中随着EG含量的增加, 其热稳定性提高。主要原因是随着EG含量的增加, 高吸附性能的膨胀石墨能将石蜡吸附到它的网络结构中, 使其被封装在载体中, 从而使石蜡无法从载体中析出。

2.5.2 冷热循环对复合相变材料相变潜热的影响　图10为冷热循环对复合相变材料相变潜热的影响, 对比分析可知, 复合相变材料中EG含量为5%时, 经过冷热循环之后, 相变潜热下降较大, 随着EG含量的增加, 复合相变材料相变潜热下降的幅度逐渐减小, 当EG含量达到10%时, 其相变潜热基本保持不变。主要是因为, 随着EG含量的增加, 其表面裸露的石蜡减少, 石蜡被EG牢牢吸附, 在冷热循环的过成中流失的石蜡减少, 而复合相变材料的相变潜热主要由石蜡提供, 所以相变潜热的变化减小, 热稳定性提高。



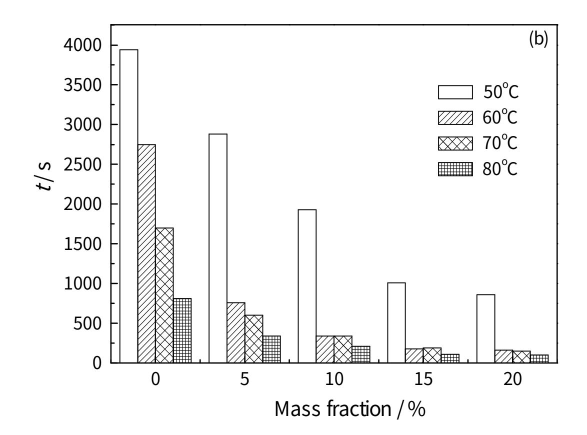


图8 温度与EG含量对复合相变材料相变时间的影响

Fig.8 Effect of temperature (a) and EG content (b) on the phase change of the composite phase change materials

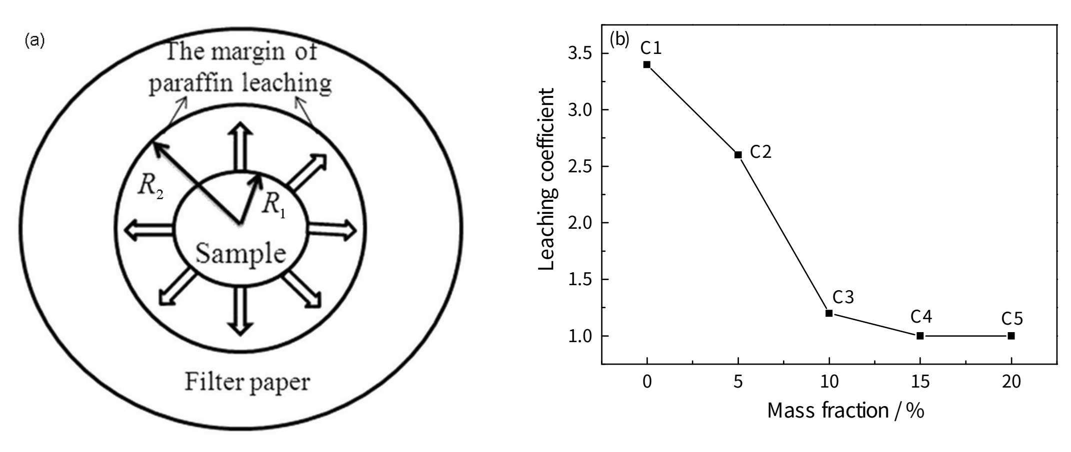


图9 复合相变材料中石蜡浸出示意图及EG含量对浸出系数的影响

Fig.9 Diagram of infusion paraffin in the composite phase change material (a) and the effect of EG content on the leaching coefficient (b)

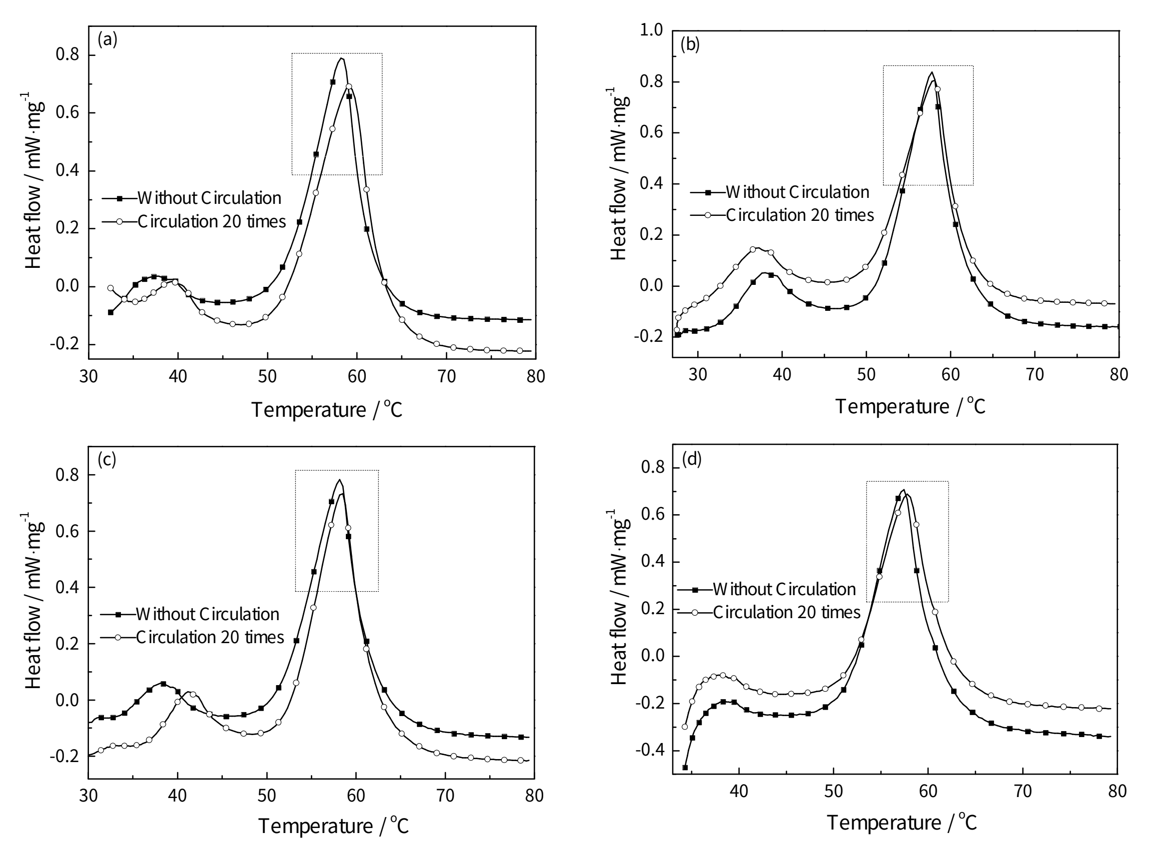


图10 冷热循环对复合相变材料相变潜热的影响

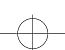
Fig.10 Effect of heat and cooling cycle on latent heat of composite phase change materials of 5% EG (a) and 10% EG (b) and 15% EG (c) and 20% EG (d)

综上分析, 随着EG含量的增加, 复合相变材料冷热循环之后的石蜡析出及相变潜热下降情况都有所改善, 当EG含量达到10%时基本稳定, 继续增加EG含量对复合相变材料性能改善的幅度不大。因此, 要得到稳定性和热性能良好的复合相变材料, EG含量应控制在10%左右。

3 结 论

1. 利用EG的多孔吸附特性, 制备出膨胀石墨基复合相变材料; 石蜡和膨胀石墨是物理嵌合关系, 没有新物质生成, 复合相变材料仍具有石蜡和EG良好的热性能和化学性质。

2. 随着EG含量的增加复合相变材料蓄热时间缩短, 蓄热效率提高, 且温度对复合相变材料相变时间影响明显; 低温条件下选择EG质量分数为5–10%进行蓄热比较合适; 高温条件下EG质量分数为10%–15%进行蓄热比较合适, 结合材料使用过程中的温度波动, EG的质量分数应控制在10%左右。



3. EG的加入使复合相变材料分散性提高, 稳定性增强, 导热性能增加, 相变潜热和相变温度降低, 综合考虑其分散性、热性能、稳定性等性能, EG的在复合相变材料中的最佳掺量为10%左右。

参 考 文 献

1 Cheralathan M, Velraj R, Renganarayanan S, Heat transfer and parametric studies of an encapsulated phase change material based cool thermal energy storage system, Journal of Zhejiang University Science A(Science in Engineering), **7**(11), 1886(2006)

2 M. Li, Z. Wu, H. Kao, J. Tan, Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material, Energy Conversion and Management, **52**(11), 3275(2011)

3 Z. H. Rao, S. F. Wang, Z. G. Zhang, Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16**(5), 3136(2012)

4 ZHANG Helei, FANG Xiande, ZHAO Yingjie, Progress in phase change materials and technologies, Materials Review, **28**(13), 26(2014)
(张贺磊, 方贤德, 赵颖杰, 相变储热材料及技术的研究进展, 材料导报, **28**(13), 26(2014))

5 WANG Yuan, LIU Xiaoguang, YANG Junjie, Research progress and application of phase change energy storage technology, Gas and Heat, **30**(9), 11(2010)
(王 元, 刘晓光, 杨俊杰, 相变储能技术的研究进展与应用, 煤气与热力, **30**(9), 11(2010))

6 ZHANG Xiurong, ZHU Dongsheng, GAO Jinwei, WU Shuying, Study on thermal properties of graphite/paraffin composites as phase change heat storage material, Chinese Journal of Materials Research, **24**(3), 332(2010)
(张秀荣, 朱冬生, 高进伟, 吴淑英, 石墨/石蜡复合相变蓄热材料的热性能研究, 材料研究学报, **24**(3), 332(2010))

7 TIAN Yunfeng, LI Zhen, WANG Yang, ZENG Ping, JIANG Lingyi, Preparation and performance of a phase change heat storage composite of paraffin/different particle sized expanded graphite, Chinese Journal of Materials Research, **29**(4), 265(2015)
(田云峰, 李 珍, 王 洋, 曾 萍, 姜凌艺, 石墨/不同粒径膨胀石墨复合相变蓄热材料的制备和性能, 材料研究学报, **29**(4), 265(2015))

8 XIAO Xin, ZHANG Peng, Thermal characterization of graphite foam/paraffin composite phase change material, Journal of Engineering Thermophysics, **34**(3), 532(2013)
(肖 鑫, 张 鹏, 泡沫石墨/石蜡复合相变材料热物性研究, 工程热物理学报, **34**(3), 532(2013)

9 WANG Zhenshuang, HU Min, ZHOU Mei, Preparation and thermal properties of paraffin/SiO_2 phase change material, Journal of Function Materials, **23**(45), 23136(2014)
(汪振双, 胡 敏, 周 梅, 石蜡/SiO_2储能相变材料的制备与热性能研究, 功能材料, **23**(45), 23136(2014))

10 ZHANG Qinzhen, ZHENG Qiuyun, ZHAO Zengwu, LI Baowei, ZHANG Xinrong, Heat storage characteristics of composite paraffin as phase change material, China Science Paper, **8**(9), 937(2013)
(张钦真, 郑秋云, 赵增武, 李保卫, 张信荣, 石蜡型复合相变材料蓄热性能实验研究, 中国科技论文, **8**(9), 937(2013))

11 ZHANG Yi, ZHANG Qingyan, HUANG Bin, LI Dongxu, Experiment text of thermal conductivity coefficient and heat transfer simulation analysis of fatty acids phase change materials, Journal of Function Materials, **14**(3), 1953(2012)
(张 毅, 张菁燕, 黄 斌, 李东旭, 脂肪酸相变材料导热系数测试及相变传热过程的数值模拟, 功能材料, **14**(3), 1953(2012))

12 DING Qing, FANG Xin, FAN Liwu, CHENG Guanhua, YU Zitao, HU Yacai, Effect of hybrid nanofillers on thermal conductivity of composite phase change materials, Journal of Zhejiang University (Engineering Science), **49**(2), 333(2015)
(丁 晴, 方 昕, 范利武, 程冠华, 俞自涛, 胡亚才, 混合纳米填料对复合相变材料导热系数的影响, 浙江大学学报(工学版), **49**(2), 333(2015))

13 HU Xiaodong, GAO Xuenong, LI Delun, CHEN Siting, Performance of paraffin/expanded graphite composite phase change materials, CIESC Journal, **64**(10), 3831(2013)
(胡小冬, 高学农, 李得伦, 陈思婷, 石蜡/膨胀石墨定形相变材料的性能, 化工学报, **64**(10), 3832(2013))

14 ZHOU Jianwei, WANG Chubei, CHU Liangliang, Preparation and thermo-physical properties of paraffin/graphene oxide composite phase change materials, Speciality Petrochemicals, **30**(2), 52(2013)
(周建伟, 王储备, 褚亮亮, 石蜡/氧化石墨烯复合相变材料的制备及其热物理性能, 精细石油化工, **30**(2), 51(2013))

15 ZHANG Zhengguo, LONG Na, FANG Xiaoming, Study on performance of paraffin/expanded graphite composite phase-change material, Journal of Function Materials, **8**(40), 1314(2009)
(张正国, 龙 娜, 方晓明, 石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料的性能研究, 功能材料, **8**(40), 1314(2009))

16 ZHANG Zhengguo, SHAO Gang, FANG Xiaoming, Study on paraffin/expanded graphite composite phasechange thermal energy storage material, Acta Energiae Solaris Sinica, **26**(5), 700(2005))
(张正国, 邵 刚, 方晓明, 石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料的研究, 太阳能学报, **26**(5), 700(2005))

